

Requested Patent: CH529516A5

Title: ;

Abstracted Patent: CH529516 ;

Publication Date: 1972-10-31 ;

Inventor(s):

GAUTSCHI FRITZ DR (CH); WINTER MAX DR (CH); FLAMENT IVON DR (CH);  
STOLL MAX DR (CH); IVRING M DR GOLDMAN (US) ;

Applicant(s): FIRMENICH \_CIE (CH) ;

Application Number: CH19660006251 19660429 ;

Priority Number(s): US19650452342 19650430; US19660543069 19660418 ;

IPC Classification: A23L1/26 ;

Equivalents:

DE1695505, DE1793842, DE1793843, DE1793844, DE1793845, DE1793846,  
DE1793847, DE1793848, , DE1793850, , DE1793852, DK139012B, DK139012C,  
GB1156472, JP48021509B, JP49009746B, JP49009747B, JP52031420B,  
JP53033667B, JP54012552B, NL150316B, NL6605854, NO134889B, NO134889C,  
SE335463, SE373731, SE373732, SE373733, SE373734, SE373735, SE373736,  
SE377269, SE377270 ;

ABSTRACT:



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT

EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationale Klassifikation: A 23 I 1/26

Gesuchsnummer: 6251/66

Anmeldungsdatum: 29. April 1966, 12<sup>1</sup>/<sub>4</sub> Uhr

Priorität: USA, 30. April 1965 und

18. April 1966 (452342, 543069)

Patent erteilt: 31. Oktober 1972

Patentschrift veröffentlicht: 15. Dezember 1972

S

## HAUPTPATENT

Firmenich &amp; Cie, Genf

## Verwendung von schwefelhaltigen Verbindungen als geschmacksverändernde Zusätze zu Nahrungsmitteln und Getränken

Dr. Max Winter, Petit-Lancy, Dr. Fritz Gautschi, Commugny, Dr. Ivon Flament, Genf, Dr. Max Stoll, Petit-Lancy (Schweiz), und Dr. Irvig M. Goldman, Niantic (Conn., USA), sind als Erfinder genannt worden

1

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von schwefelhaltigen Verbindungen der nachstehend definierten Gruppen I bis VI als geschmacksverändernde Zusätze zu Nahrungsmitteln und Getränken mit dem Zweck, einen gebrannten oder Röstgeschmack zu erzeugen bzw. zu verstärken.

Unter «geschmacksverändernd» sind alle Vorgänge oder Behandlungen zu verstehen, durch welche geschmacksfreien bzw. geschmacksarmen Nahrungsmitteln und Getränken ein bestimmter Geschmack oder ein bestimmtes Aroma verliehen wird oder durch welche der Geschmack von Nahrungsmitteln und Getränken verstärkt, verbessert, überdeckt, unterdrückt oder sonstwie in einer bestimmten Geschmacksrichtung verändert wird.

Die der vorliegenden Erfindung zu grunde liegende Aufgabe bestand darin, die Auswahl der bisher zur Verfügung stehenden Geschmacksstoffe zu erweitern und dem Lebensmitteltechniker neue und verfeinerte Mittel in die Hand zu geben, um die von der Natur erzeugten Aromen auf synthetischem Wege besser nachahmen zu können. Die Veränderung oder Verbesserung der geschmacklichen Eigenschaften von Nahrungsmitteln und Getränken durch Verwendung von künstlichen Aromen mit genau reproduzierbaren Geschmackseigenschaften und -qualitäten nimmt in der Lebensmittelindustrie mehr und mehr an Bedeutung zu, seitdem für die Ernährung des Menschen neue, bisher nicht verwendete Rohstoffe erschlossen werden, um der drohenden Verknappung der Nahrungsmittel in gewissen Gebieten des Erdballs entgegenzutreten.

Es wurde gefunden, dass die Verbindungen der nachstehenden definierten Gruppen I bis VI, die teils bekannte, teils neue Stoffe beinhalten, einzeln oder in Form zweckentsprechender Mischungen von mindestens zwei Komponenten dazu geeignet sind, die Geschmackseigenschaften verschiedenster fester oder flüssiger Nahrungs- und Genussmittel oder Getränke im gewünschten Sinne zu verändern. So können beispielsweise Produkte wie Fruchtsäfte, Gemüsesäfte, Milchprodukte, Kaffee-, Tee-, Kakao- und Schokoladeprodukte, Getreideflocken, Mehle, Konfiseriewaren, Fleischprodukte,

2

Backwaren, Speiseeis, usw., geschmacklich verändert werden. Man kann auch den Geschmack von konservierten Lebensmitteln verbessern oder verstärken.

Gemische von Verbindungen der Gruppen I bis VI eignen sich beispielsweise besonders gut zur Veränderung, Verbesserung oder Verstärkung der Geschmackseigenschaften von sogenannten löslichen Kaffeeprodukten (im englischen Sprachgebrauch als «instant coffee» bezeichnet).

Die in Frage stehenden Verbindungen gehören den folgenden Gruppen an:

- I. — Aromatische Schwefelverbindungen
- II. — Schwefelhaltige Furanverbindungen
- III. — Thiophen-Schwefelverbindungen
- IV. — Schwefelhaltige Pyridinverbindungen
- V. — Schwefelhaltige Pyrrolverbindungen
- VI. — Schwefelhaltige Pyrazinverbindungen

Im ersten Teil der nachfolgenden Beschreibung sind die Gruppen I bis VI durch Strukturformeln definiert und durch Beispiele belegt. Im zweiten Teil ist die Beschreibung der geschmacklichen und geschmacksverändernden Eigenschaften der Verbindungen der Gruppen I bis VI in den Tabellen I bis VI zusammengefasst. Der dritte Teil enthält Beispiele für die Verwendung der geschmacksverändernden Mittel zur Behandlung von Nahrungs- und Genussmitteln.

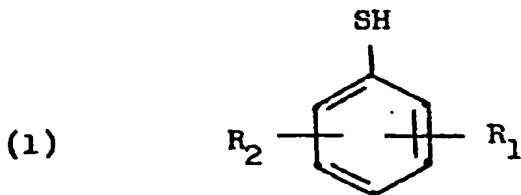
## 1. Teil

Für jede Gruppe ist zuerst die allgemeine Formel mit der Definition der Symbole wiedergegeben. Es folgen dann Beispiele von unter die allgemeine Formel fallenden Verbindungen. Neben dem chemischen Namen jeder Verbindung ist die Bezugsquelle oder ein Literaturhinweis betreffend ein Herstellungsverfahren angegeben. Im Handel erhältliche Produkte sind mit der Abkürzung i. H. bezeichnet und können beispielsweise von den folgenden Firmen bezogen werden: Fluka AG, Buchs (SG, Schweiz), Aldrich Chem. Co., Milwaukee (Wisc., USA), Dr. F. Raschig GmbH, Ludwigshafen

a. Rh. (Deutsche Bundesrepublik) oder K & K Laboratories Inc., Plainview (NY. 11803, USA).

Für alle neuen Verbindungen (abgekürzt n. V.) sind im Anschluss an die Aufzählung der Einzelverbindungen Herstellungsmethoden angegeben oder beschrieben.

### I. Aromatische Schwefelverbindungen

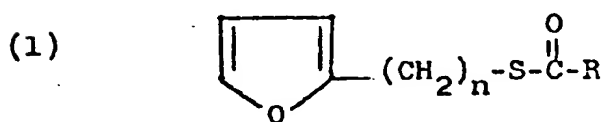


worin  $R_1$  Wasserstoff oder eine Hydroxy-, Alkoxy- oder Alkylgruppe und  $R_2$  Wasserstoff oder einen Alkylrest bezeichnen;

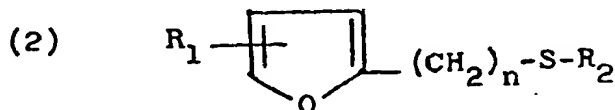
Beispiele:

- (1) a. 2-Methoxy-benzolthiol
- b. Benzolthiol
- c. 2-Hydroxy-thiolphenol
- d. 2-Methyl-benzolthiol
- e. 3-Methyl-benzolthiol
- f. 4-Methyl-benzolthiol
- g. 2,4-Dimethyl-benzolthiol
- h. 3,4-Dimethyl-benzolthiol
- i. 2-Äthyl-benzolthiol
- j. 2-Äthoxy-benzolthiol
- k. 4-Methoxy-benzolthiol
- (2) a. Methyl-phenyl-sulfid
- b. Dibenzyl-sulfid
- (3) a. Phenyl-methyl-disulfid
- b. Diphenyl-disulfid

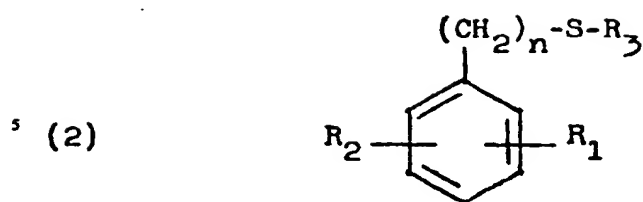
### II. Schwefelhaltige Furanverbindungen



worin R Wasserstoff oder einen Alkyl- oder Alkenylrest und n die Zahl 1 oder 2 bezeichnen;



worin  $R_1$  Wasserstoff oder einen Alkylrest,  $R_2$  Wasserstoff oder einen Alkyl-, Furfuryl- oder alkyl-substituierten Phenylrest und n die Zahl 0, 1 oder 2 bezeichnen, mit der Einschränkung, dass  $R_2$  weder Methyl noch Furfuryl sein kann, wenn  $R_1$  Wasserstoff und  $n = 1$  ist;



worin  $R_1$  Wasserstoff oder eine Hydroxy-, Alkyl- oder Alkoxygruppe,  $R_2$  Wasserstoff oder einen Alkylrest,  $R_3$  einen Alkyl- oder Benzylrest und n die Zahl 0, 1 oder 2 bezeichnen, und



worin R einen Alkyl- oder Phenylrest bezeichnet.

Ber. 39, 1348 (1906)  
i. H.

Beilstein 6, 793

i. H.

i. H.

i. H.

Ber. 32, 1147

J. Org. Chem. 26, 4047 (1961)

Ber. 59, 349

J. pr. Ch. 114, 231, 235

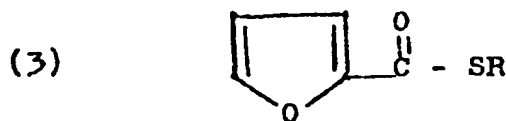
i. H.

i. H.

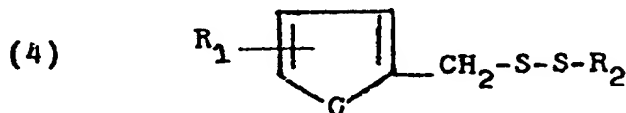
J. Chem. Soc. 1922, 1404

J.A.C.S. 85, 1618 (1963)

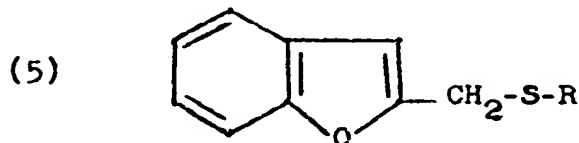
Ber. 56, 1929 (1923)



worin R einen Alkyl- oder Furfurylrest bezeichnet;



worin  $R_1$  Wasserstoff oder einen Alkylrest und  $R_2$  einen Alkyl- oder Furfurylrest bezeichnen, und



worin R eine Alkyl- oder Acylgruppe bezeichnet.

## Beispiele:

- |  |                          |
|--|--------------------------|
| (1) a. Essigsäure-furfurylthiolester                     | n. V.                    |
| b. Propionsäure-furfurylthiolester                       | n. V.                    |
| c. Buttersäure-furfurylthiolester                        | n. V.                    |
| d. $\alpha$ -Furancarbonsäure-furfurylthiolester         | n. V.                    |
| e. $\beta,\beta'$ -Dimethylacrylsäure-furfurylthiolester | n. V.                    |
| f. Tiglinsäure-furfurylthiolester                        | n. V.                    |
| g. Ameisensäure-furfurylthiolester                       | n. V.                    |
| h. Essigsäure-2-[furyl-(2)]-äthanthiolester              | n. V.                    |
| (2) a. 5-Methylfurfuryl-methylsulfid                     | n. V.                    |
| b. Furfuryl-propyl-sulfid                                | n. V.                    |
| c. Furfuryl-isopropyl-sulfid                             | n. V.                    |
| d. Furfuryl-(5-methylfuryl)-sulfid                       | n. V.                    |
| e. (5-Methylfuryl)-methyl-sulfid                         | n. V.                    |
| f. 2-[Furyl-(2)]-äthanthiol                              | n. V.                    |
| (3) a. $\alpha$ -Furancarbonsäure-methylthiolester       | n. V.                    |
| (4) a. Difurfuryl-disulfid                               | J.A.C.S. 52, 2141 (1930) |
| (5) a. (Benzofurfuryl-2)-methyl-sulfid                   | n. V.                    |
| b. Essigsäure-(benzofurfuryl-2)-thiolester               | n. V.                    |

(1) a. Essigsäure-furfurylthiolester wurde durch Umsetzung von Furfurylmercaptan mit Acetylchlorid oder Acetanhydrid nach der in Houben-Weyl, 4. Aufl., Band 9, 753 (1955) beschriebenen Methode hergestellt und wies einen Sdp. von 90–92° C/12 mm Hg auf.

Nach der gleichen Methode, jedoch unter Verwendung der entsprechenden Säurechloride oder -anhydride, wurden die folgenden Verbindungen erhalten:

(1) b. Propionsäure-furfurylthiolester, Sdp. 95–97° C/10 mm Hg.

(1) c. Buttersäure-furfurylthiolester, Sdp. 105,5 bis 106,5° C/10 mm Hg.

(1) d.  $\alpha$ -Furancarbonsäure-furfurylthiolester, Sdp. 110° C/0,01 mm Hg.

(1) e.  $\beta,\beta'$ -Dimethylacrylsäure-furfurylthiolester, Sdp. 85° C/0,015 mm Hg.

(1) f. Tiglinsäure-furfurylthiolester, Sdp. 84,5 bis 87,5° C/0,03 mm Hg.

(1) g. Ameisensäure-furfurylthiolester wurde nach der für die Synthese von Ameisensäure-furfurylester angewendeten und in J. A. C. S. 64, 1583 (1942) beschriebenen Methode hergestellt. Das Produkt wies einen Sdp. von 77 bis 78° C/8 mm Hg auf.

(1) h. Essigsäure-2-[furyl-(2)]-äthanthiolester wurde durch Umsetzung von Thioessigsäure mit 2-Vinyl-furan unter Einwirkung von UV-Licht und in Gegenwart von Benzoylperoxyd nach der in J. Org. Chem. 27, 2853 (1962) beschriebenen Methode hergestellt. Der Thioester wies einen Sdp. von 100–103° C/0,05 mm Hg auf.

(2) a. 5-Methylfurfuryl-methyl-sulfid wurde durch Umsetzung von 5-Methylfurfuryl-mercaptan mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung nach bekannten Methoden hergestellt und wies einen Sdp. von 71–72° C/11 mm Hg auf. Das 5-Methylfurfuryl-mercaptan wurde aus dem entsprechenden Alkohol nach der in Org. Syn. 35, 67 (1955) beschriebenen Methode erhalten.

(2) b. Furfuryl-propyl-sulfid wurde durch Umsetzung von Natriumfurfurylmercaptid mit n-Propylbromid nach der in Houben-Weyl, 4. Aufl., Band 9, 97 (1955) beschriebenen Methode hergestellt und wies einen Sdp. von 91° C/15 mm Hg auf.

(2) c. Furfuryl-isopropyl-sulfid wurde in der gleichen Weise wie die Verbindung (2) b., jedoch unter Verwendung von Isopropylbromid anstelle von n-Propylbromid, hergestellt und wies einen Sdp. von 84° C/16 mm Hg auf.

(2) d. Furfuryl-(5-methylfuryl)-sulfid wurde nach der für die Synthese von Alkylthiofuranen angewendeten und in C. A. 59,8681d (1963) beschriebenen Methode hergestellt, indem 2-Methylfuran mit Butyllithium und dann mit Schwefel umgesetzt und das erhaltene Thiol ohne vorherige Reinigung mit Furfurylchlorid zur Reaktion gebracht wurde. Das erhaltene leicht gelbliche Öl wies einen Sdp. von 67° C/0,04–0,05 mm Hg auf.

(2) e. (5-Methylfuryl)-methyl-sulfid wurde in der gleichen Weise wie die Verbindung (2) d. hergestellt. Das Produkt war ein schwach-gelbliches Öl vom Sdp. 80° C/45 bis 50 mm Hg.

(2) f. 2-[Furyl-(2)]-äthanthiol. 24 g Essigsäure-2-[furyl-(2)]-äthanthiolester wurden durch Kochen in wässrig-alkoholischer Lösung während 90 Minuten in Gegenwart von Alkali verseift. Das Reaktionsgemisch wurde mit Essigsäure neutralisiert und dann mit Äther extrahiert. Durch Destillation wurden 14,4 g 2-[Furyl-(2)]-äthanthiol mit Sdp. 61 bis 62° C/0,03 mm Hg,  $n_D^{22,3} = 1,5653$ ;  $d_4^{23,2} = 1,153$ , erhalten.

(3) a.  $\alpha$ -Furancarbonsäure-methylthiolester wurde durch Umsetzung von Methylmercaptan mit  $\alpha$ -Furancarbonsäurechlorid nach der in Houben-Weyl, 4. Aufl., Band 9, 753 (1955) beschriebenen Methode hergestellt und wies einen Sdp. von 92–93° C/11 mm Hg auf.

(5) a. (Benzofurfuryl-2)-methyl-sulfid wurde durch Umsetzung von (Benzofurfuryl-2)-mercaptan mit Dimethylsul-

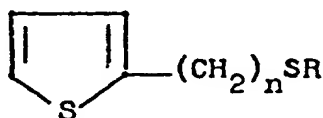
fat in alkalischer Lösung hergestellt und wies einen Sdp. von 108–109° C/0,4 mm Hg auf.

Das als Ausgangsmaterial verwendete (Benzofurfuryl-2)-mercaptan wurde aus dem entsprechenden Alkohol nach der in Org. Synth. 35, 67 (1955) beschriebenen Methode erhalten.

(5) b. Essigsäure-(benzofurfuryl-2)-thiolester wurde in der gleichen Weise wie die Verbindung (1) a. (Essigsäure-furfurylthiolester) hergestellt und wies einen Sdp. von 120 bis 122° C/0,8 mm Hg auf.

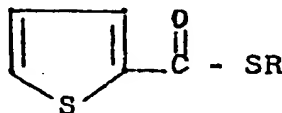
### III. Thiophen-Schwefelverbindungen

(1)



worin R Wasserstoff oder einen Alkyl-, Acetyl- oder Thyenylrest und n die Zahl 1 oder 2 bezeichnen, und

(2)



worin R einen Alkyl- oder Furfurylrest bezeichnet.

#### Beispiele:

- |   |                               |
|---|-------------------------------|
| (1) a. Thyenyl-mercaptan                      | Compt. rend. 229, 1343 (1949) |
| b. Thyenyl-methyl-sulfid                      | Compt. rend. 229, 1343 (1949) |
| c. Essigsäure-thyenylthiolester               | n. V.                         |
| d. 2-[Thienyl-(2)]-äthanthiol                 | n. V.                         |
| e. Essigsäure-2-[thienyl-(2)]-äthanthiolester | n. V.                         |
| f. Dithenylsulfid                             | n. V.                         |
| (2) a. Thienyl-thiocarbonsäure-S-methylester  | n. V.                         |
| b. Thienyl-thiocarbonsäure-S-äthylester       | n. V.                         |
| c. Thienyl-thiocarbonsäure-S-furfurylester    | n. V.                         |

Die neuen Verbindungen dieser Stoffklasse können wie folgt erhalten werden:

(1) c. Essigsäure-thyenylthiolester wurde in der gleichen Weise wie die Verbindung XXXI (1) a. (Essigsäurefurfurylthiolester) hergestellt. Das Produkt war eine farblose Flüssigkeit mit Sdp. von 113–114° C.

(1) d. 2-[Thienyl-(2)]-äthanthiol. 2-Vinyl-thiophen (erhalten nach der in Org. Synth. 38, 86 [1958] beschriebenen Methode) wurde nach der im J. Org. Chem. 27, 2853 (1962) beschriebenen Methode mit Thioessigsäure umgesetzt, worauf das erhaltene Additionsprodukt mit Säure hydrolysiert wurde. Das Produkt wies einen Sdp. von 55° C/0,1 mm Hg auf.

(1) e. Essigsäure-2-[thienyl-(2)]-äthanthiolester wurde als Zwischenprodukt bei der Herstellung der Verbindung (1) d. durch Umsetzung von 2-Vinyl-thiophen mit Thioessigsäure erhalten und wies einen Sdp. von 90° C/0,07 mm Hg auf.

(1) f. Dithenyl-sulfid wurde in der gleichen Weise wie die Verbindung X (1) b. hergestellt, indem Thyenylmercaptan anstelle von Thyenylalkohol verwendet wurde. Das Produkt wies einen Sdp. von 118° C/0,04 mm Hg auf.

Die Verbindungen (2) a., (2) b., und (2) c. wurden durch Umsetzung von Thionylchlorid mit den Natriumsalzen der entsprechenden Mercaptane in alkoholischer Lösung nach der in J. A. C. S. 77, 6709 (1955) beschriebenen Methode hergestellt. Nach einstündigem Erhitzen unter Rückfluss

wurde das Reaktionsgemisch filtriert und eingeeengt. Der Rückstand wurde durch Chromatographie auf einer Kiesel-säure-Kolonne unter Verwendung eines Benzol-Hexan-  
45 Gemisches 8 : 2 als Eluierungsmittel gereinigt. Die Struktur der erhaltenen Produkte wurde durch Massenspektrometrie bestätigt:

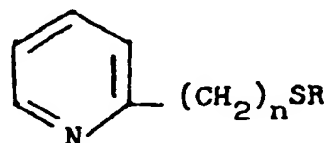
(2) a. Thienyl-thiocarbonsäure-S-methylester:  
Ionenspitzen mit relativen Intensitäten: 111 (100%), 39  
50 (22%) und 158 (12%).

(2) b. Thienyl-thiocarbonsäure-S-äthylester:  
Ionenspitzen mit relativen Intensitäten: 111 (100%),  
39 (17%) und 172 (10%).

(2) c. Thienyl-thiocarbonsäure-S-furfurylester.  
55 Ionenspitzen mit relativen Intensitäten: 111 (100%),  
81 (73,5%) und 39 (20%).

### IV. Schwefelhaltige Pyridinverbindungen

(1)



worin R Wasserstoff oder einen Alkyl-, Acyl-, Furfuryl- oder Pyridylrest und n die Zahl 0 oder 1 und 2 bezeichnen.

## Beispiele:

- |   |                             |
|---|-----------------------------|
| (1) a. [Pyridyl-(2)]-methanthiol              | C.A. 55, 4542b (1961)       |
| b. 2-Mercapto-pyridin                         | i. H.                       |
| c. 2-Methylthio-pyridin                       | n. V.                       |
| d. 2-Äthylthio-pyridin                        | n. V.                       |
| e. Essigsäure-[pyridyl-(2)]-thiolester        | n. V.                       |
| f. Di-[pyridyl-(2)]-sulfid                    | J. Chem. Soc. 1942, 239     |
| g. 2-[Pyridyl-(2)]-äthanthiol                 | J. Org. Chem. 26, 82 (1961) |
| h. 2-[Pyridyl-(2)]-äthyl-methyl-sulfid        | siehe unten                 |
| i. 2-[Pyridyl-(2)]-äthyl-äthyl-sulfid         | n. V.                       |
| j. Essigsäure-2-[pyridyl-(2)]-äthanthiolester | siehe unten                 |
| k. 2-[Pyridyl-(2)]-äthyl-furfuryl-sulfid      | n. V.                       |
| l. [Pyridyl-(2)]-methyl-methyl-sulfid         | Helv. 47, 1754 (1964)       |
| m. [Pyridyl-(2)]-methyl-äthyl-sulfid          | n. V.                       |
| n. Essigsäure-[pyridyl-(2)]-methanthiolester  | n. V.                       |

Zur Herstellung der bekannten Verbindung (1) h. [2-[Pyridyl-(2)]-äthyl-methyl-sulfid] wurde die folgende Methode angewendet: 2-Vinyl-pyridin wurde durch UV-Beleuchtung in Gegenwart von Spuren Mengen von Benzoylperoxyd und Diphenylsulfid mit Methylmercaptan zur Umsetzung gebracht. Das Produkt wies einen Sdp. von 48° C/0,03 mm Hg auf.

Nach der gleichen Methode wurde die bekannte Verbindung (1) j. hergestellt, indem Thioessigsäure anstelle von Methylmercaptan verwendet wurde. Das Produkt wies einen Sdp. von 80° C/0,02 mm Hg auf.

Die neuen Verbindungen dieser Stoffklasse können wie folgt hergestellt werden:

(1) c. 2-Methylthio-pyridin wurde nach der in Houben-Weyl, 4. Aufl., Band 9, 7 (1955) beschriebenen Methode durch Alkylierung von 2-Mercapto-pyridin mit Methylhalogenid und Neutralisierung des erhaltenen Pyridiniumsalzes mit NaOH hergestellt. Die entstandene Pyridinbase wurde extrahiert und destilliert. Sie wies einen Sdp. von 67–68° C/10 mm Hg auf.

(1) d. 2-Äthylthio-pyridin wurde in der gleichen Weise wie die Verbindung (1) c. hergestellt, indem Äthylhalogenid anstelle von Methylhalogenid verwendet wurde. Das Produkt wies einen Sdp. von 77–77,5° C/8 mm Hg auf.

(1) e. Essigsäure-[pyridyl-(2)]-thiolester wurde durch Umsetzung von 2-Mercaptopyridin mit Acetanhydrid in alkalischem Medium nach der in Houben-Weyl, 4. Aufl.,

Band 9, 753 (1955) und in J. A. C. S. 59, 1089 (1937) beschriebenen Methode hergestellt und wies einen Sdp. von 117–118° C/9 mm Hg auf.

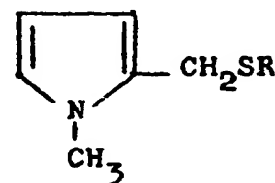
(1) i. 2-[Pyridyl-(2)]-äthyl-äthyl-sulfid wurde in der gleichen Weise hergestellt wie die Verbindung (1) h., indem Äthylmercaptan anstelle von Methylmercaptan verwendet wurde. Das Produkt wies einen Sdp. von 62° C/0,005 mm Hg auf.

(1) m. [Pyridyl-(2)]-methyl-äthyl-sulfid wurde in der gleichen Weise hergestellt wie die Verbindung (1) l. und wies einen Sdp. von 107–110° C/10 mm Hg auf.

(1) n. Essigsäure-[pyridyl-(2)]-methanthiolester wurde durch Umsetzung von 2-Mercaptomethylpyridin mit Acetylchlorid in alkalischem Medium hergestellt und wies einen Sdp. von 102–103° C/9 mm Hg auf.

## V. Schwefelhaltige Pyrrolverbindungen

(1)



50

worin R einen Alkyl-, Furfuryl- oder Acylrest bezeichnet.

- |  |       |
|--|-------|
| (1) a. [N-Methyl-pyrrol-(2)]-methyl-sulfid           | n. V. |
| b. [N-Methyl-pyrrol-(2)]-äthyl-sulfid                | n. V. |
| c. [N-Methyl-pyrrol-(2)]-furfuryl-sulfid             | n. V. |
| d. Essigsäure-[N-methyl-pyrrol-(2)]-methylthiolester | n. V. |

Die neuen Verbindungen dieser Stoffklasse können wie folgt hergestellt werden:

(1) a. [N-Methyl-pyrrol-(2)]-methyl-sulfid wurde durch Alkylierung von [N-Methyl-pyrrol-(2)]-methylmercaptan mit Methyljodid nach der in Houben-Weyl, 4. Aufl., Band 9, 97 (1955) beschriebenen Methode hergestellt und wies einen Sdp. von 90° C/10 mm Hg auf.

(1) b. [N-Methyl-pyrrol-(2)]-äthyl-sulfid wurde in der gleichen Weise hergestellt wie die Verbindung (1) a., indem jedoch Äthylbromid anstelle von Methyljodid verwendet wurde. Das Produkt wies einen Sdp. von 99° C/10 mm Hg auf.

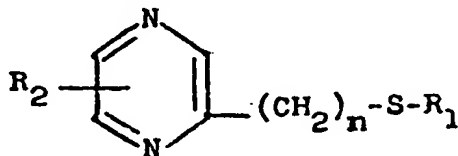
(1) c. [N-Methyl-pyrrol-(2)]-furfuryl-sulfid wurde in der gleichen Weise hergestellt wie die Verbindung (1) a.,

indem jedoch Furfurylchlorid anstelle von Methyljodid verwendet wurde. Das Produkt wies einen Sdp. von 94° C/0,01 mm Hg auf.

(1) d. Essigsäure-[N-methyl-pyrryl-(2)]-methylthioester wurde durch Acylierung von [N-Methyl-pyrryl-(2)]-methylmercaptan nach der in Houben-Weyl, 4. Aufl., Band 9, 753 (1958) beschriebenen Methode hergestellt und wies einen Sdp. v n 69° C/0,05 mm Hg auf.

# VI. Schwefelhaltige Pyrazinverbindungen

(1)



## Beispiele:

- |   |       |
|---|-------|
| (1) a. [2-Methylpyrazinyl-(3, -5 und -6)]-furfuryl-sulfid | n. V. |
| b. Pyrazinylmethyl-mercaptan                              | n. V. |
| c. Pyrazinylmethyl-methyl-sulfid                          | n. V. |
| d. Pyrazinylmethyl-äthyl-sulfid                           | n. V. |
| e. Pyrazinylmethyl-furfuryl-sulfid                        | n. V. |
| f. Essigsäure-pyrazinylmethylthiolester                   | n. V. |
| g. Pyrazinyläthyl-mercaptan                               | n. V. |
| h. (Pyrazinyläthyl)-methyl-sulfid                         | n. V. |
| i. (Pyrazinyläthyl)-äthyl-sulfid                          | n. V. |
| j. (Pyrazinyläthyl)-furfuryl-sulfid                       | n. V. |
| k. Essigsäure-(pyrazinyläthyl)-thiolester                 | n. V. |
| (2) a. 2,5-Dimethyl-3-mercapto-pyrazin                    | n. V. |
| b. 2,5-Dimethyl-3-methylthio-pyrazin                      | n. V. |
| c. 2,5-Dimethyl-3-äthylthio-pyrazin                       | n. V. |
| d. 2,5-Dimethyl-3-furfurylthio-pyrazin                    | n. V. |
| e. 2,5-Dimethyl-3-acetylthio-pyrazin                      | n. V. |

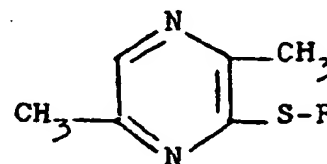
Die neuen Verbindungen dieser Stoffklasse können wie folgt hergestellt werden:

(1) a. [-Methylpyrazinyl-(3, -5 und -6)]-furfurylsulfid (Gemisch). Durch Chlorierung von 2-Methylpyrazin nach der in J. Org. Chem. 26, 2356, 2360 (1961) beschriebenen Methode wurde ein Gemisch von 2-Methyl-3(-5 und -6)-chlorpyrazin hergestellt. 0,2 Mol dieses 2-Methylchlorpyrazin-gemisches wurde einer Suspension von 0,2 Mol Natriumfurfurylmercaptid in 250 ml Xylol zugegeben. Das Gemisch wurde während 6 Stunden gekocht. Nach dem Abkühlen wurden 250 ml Wasser zugefügt, worauf die organische Schicht eingengt und destilliert wurde. Man erhielt auf diese Weise 13,5 g eines Gemisches von [2-Methylpyrazinyl-(3, -5 und -6)]-furfuryl-sulfid; Sdp. 153–156° C/10 Torr; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5970; d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,2164.

(1) b. Pyrazinylmethyl-mercaptan. Eine Lösung von 6,3 g (0,05 Mol) Chlormethylpyrazin (erhalten nach der in J. Org. Chem. 26, 2356 (1961) beschriebenen Methode) in 20 ml Äther wurde langsam unter Rühren einer Lösung von Natriumhydrosulfid (60%) in 50 ml absolutem Methanol zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde während 3 Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt. Der Niederschlag, der

worin n die Zahl 0, 1 oder 2, R<sub>1</sub> Wasserstoff oder einen Alkyl-, Acyl- oder Furfurylrest und R<sub>2</sub> Wasserstoff oder Methyl bezeichnen, mit der Einschränkung, dass R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> nicht Methylreste sein können, wenn n = 0 ist, und

(2)



worin R Wasserstoff oder einen Alkyl-, Furfuryl- oder Acylrest bezeichnet.

sich gebildet hatte, wurde abfiltriert, worauf das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand in Wasser gelöst wurde. Die Lösung wurde zweimal mit Äther extrahiert. Die wässrige Phase wurde mit Essigsäure neutralisiert und mit Äther extrahiert. Der Extrakt wurde getrocknet, worauf das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand destilliert wurde. Man erhielt 0,25 g Pyrazinylmethylmercaptan mit Sdp. 44 bis 45° C/0,07 mm Hg.

(1) c. Pyrazinylmethyl-methyl-sulfid wurde nach der in Houben-Weyl, 4. Aufl., Band 9, 97 (1955) beschriebenen Methode durch Umsetzung von Chlormethylpyrazin (erhalten nach der in J. Org. Chem. 26, 2356 (1961) beschriebenen Methode) mit Natriummethylmercaptid hergestellt und wies einen Sdp. von 105–106° C/12 mm Hg auf.

(1) d. Pyrazinylmethyl-äthyl-sulfid wurde in der gleichen Weise hergestellt wie die Verbindung (1) c., indem Natriumäthylmercaptid anstelle von Natriummethylmercaptid verwendet wurde. Das Produkt wies einen Sdp. von 114–116° C/12 mm Hg auf.

(1) e. Pyrazinylmethyl-furfuryl-sulfid wurde in der gleichen Weise hergestellt wie die Verbindung (1) c., indem Natriumfurfurylmercaptid anstelle von Natriummethylmer-

captid verwendet wurde. Das Produkt wies einen Sdp. von 116° C/0,05 mm Hg auf.

(1) f. Essigsäure-pyrazinylmethylthioester wurde durch Acetylierung von Pyrazinylmethylthiol nach der in Houben Weyl, 4. Aufl., Band 9, 753 (1955) beschriebenen Methode hergestellt und wies einen Sdp. von 52° C/0,02 mm Hg auf.

(1) g. Pyrazinyläthyl-mercaptan wurde durch Umsetzung von Vinylpyrazin (erhalten nach der in J. Org. Chem. 27, 1363 [1962] beschriebenen Methode) mit Thioessigsäure und Hydrolyse des erhaltenen Thiolsäureesters nach der in J. Org. Chem. 22, 980 (1957) beschriebenen Methode hergestellt und wies einen Sdp. von 56,5–60° C/0,003 mm Hg auf.

(1) h. (Pyrazinyläthyl)-methyl-sulfid wurde durch Umsetzung von Vinylpyrazin (siehe J. Org. Chem. 27, 1363 [1962]) mit Methylmercaptan unter UV-Belichtung und in Gegenwart von Benzoylperoxyd nach der in Acta Chem. Scand. 8, 295 (1954) beschriebenen Methode hergestellt. Das Produkt wurde durch Massenspektrometrie identifiziert und wies einen Sdp. von 57–69° C/0,05 mm Hg auf.

(1) i. (Pyrazinyläthyl)-äthyl-sulfid wurde in der gleichen Weise hergestellt wie die Verbindung (1) h., jedoch unter Verwendung von Äthylmercaptan. Das Produkt wies einen Sdp. von 75° C/0,03 mm Hg auf.

(1) j. (Pyrazinyläthyl)-furfuryl-sulfid wurde in der gleichen Weise hergestellt wie die Verbindung (1) h., jedoch unter Verwendung von Furfurylmercaptan. Das Produkt wies einen Sdp. von 116–117° C/0,01 mm Hg auf.

(1) k. Essigsäure-(2-pyrazinyläthyl)-thioester wurde durch Umsetzung von Vinylpyrazin mit Thioessigsäure in Gegenwart von Benzoylperoxyd als Katalysator nach der in J. Org. Chem. 27, 2853 (1962) beschriebenen Methode hergestellt und wies einen Sdp. von 80° C/0,02 mm Hg auf.

(2) a. 2,5-Dimethyl-3-mercapto-pyrazin: Eine Lösung von 1,3 g (0,023 Mol) Natriumhydrogensulfid und 2,5 g (0,01 Mol) 2,5-Dimethyl-3-jod-pyrazin in 70 ml abs. Methanol wurde während 3 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach Abdampfen des Alkohols wurde der Rückstand in 1n NaOH gelöst, die Lösung filtriert und das Filtrat mit Essigsäure neutralisiert. Das Reaktionsprodukt wurde in üblicher Weise isoliert und dann sublimiert. Man erhielt 0,81 g eines gelben Pulvers mit Smp. 182–185° C.

(2) b. 2,5-Dimethyl-3-methylthio-pyrazin: 2,85 g (0,02 Mol) 2,5-Dimethyl-3-chlorpyrazin und 0,06 Mol Methylmercaptan wurden in einer Lösung von 0,7 g Natrium in 20 ml abs. Äthanol gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde während 45 Minuten gekocht. Nach Abdampfen des Alkohols wurde der Rückstand in Wasser gelöst und das Sulfid mit Äther extrahiert. Das destillierte Produkt (Ausbeute 75,6%) wies einen Sdp. von 40–50° C/11 mm Hg auf.

(2) c. 2,5-Dimethyl-3-äthylthio-pyrazin wurde in der gleichen Weise hergestellt wie die Verbindung (2) b., jedoch unter Verwendung von 0,06 Mol Äthylmercaptan anstelle von Methylmercaptan. Das Produkt (Ausbeute 75%) wies einen Sdp. von 128° C/9 mm Hg auf.

(2) d. 2,5-Dimethyl-3-furfurylthio-pyrazin wurde in der gleichen Weise hergestellt wie die Verbindung (2) b., jedoch unter Verwendung von 0,06 Mol Furfurylmercaptan anstelle von Methylmercaptan. Das Produkt (Ausbeute 75%) wies einen Sdp. von 115–120° C/0,02 mm Hg auf.

(2) e. 2,5-Dimethyl-3-acetylthio-pyrazin wurde durch Acetylierung von 2,5-Dimethyl-3-mercapto-pyrazin [Verbindung (2) a.] mit Essigsäureanhydrid in alkalischem Medium nach der in Houben-Weyl, 4. Aufl., Band 9, 753 (1955) beschriebenen Weise hergestellt und wies einen Smp. von 36–42° C auf.

## 2. Teil

Die organoleptische Bewertung der Substanzen der Stoffgruppen I bis VI wurde mittels drei Prüfmethode A, B und C durchgeführt. Die Methode A diente dazu, den Eigengeschmack der einzelnen Substanzen zu ermitteln. Die geschmacksverändernden Eigenschaften der Substanzen wurden mittels der Methoden B und C ermittelt. Es wurde insbesondere die geschmacksverändernde Wirkung der Prüfsubstanzen (im folgenden «Geschmacksstoffe» genannt) auf Kaffeeprodukte und speziell auf sprühgetrocknete lösliche Kaffeepulver geprüft.

### Methode A

Die Geschmacksstoffe wurden in einem aus einer 65%igen Lösung von Rohrzucker in Leitungswasser bestehenden Zuckersirup gekostet. Die zu prüfenden Geschmacksstoffe wurden dem Sirup in Form von Lösungen von 1 Gew.% oder 1 Gew.% in 96%igem Alkohol zugegeben. Die Konzentration der Geschmacksstoffe im Zuckersirup schwankte entsprechend der Geschmacksintensität zwischen 0,005 und 5 g pro 100 Liter Sirup. Proben des aromatisierten Sirups wurden einer Gruppe von Geschmacksprüfern vorgelegt. Nach dem Kosten der Proben musste jeder Prüfer eine Beschreibung des Geschmackes der einzelnen Geschmacksstoffe abgeben.

### Methode B

Als Substrat für die Prüfung wurde ein Kaffeegetränk verwendet, das durch Auflösen eines im Handel erhältlichen, sprühgetrockneten Kaffeepulvers in siedendem Wasser im Verhältnis von 1 g Pulver auf 80 ml Wasser hergestellt wurde. Für jeden zu prüfenden Geschmacksstoff wurde ein Gefäß mit Kaffeegetränk bereitgestellt. Die Geschmacksstoffe wurden dem Kaffeegetränk in Form von Lösungen von 1 Gew.% oder 1 Gew.% in 96%igem Alkohol in Konzentrationen von 0,005 bis 5 g auf 100 Liter Getränk zugegeben. Nach Zugabe der abgemessenen Menge der Geschmacksstofflösung wurde das Kaffeegetränk gut gerührt und sofort in eine Reihe von Tassen für die organoleptische Prüfung gegossen. Das Kosten des Getränkes wurde so rasch als möglich, auf jeden Fall nicht später als 15 Minuten nach der Zubereitung vorgenommen.

Die nur mit einer Kennzahl versehenen gefüllten Tassen wurden in einer Reihe aufgestellt, wobei die erste Tasse eine nicht aromatisierte Vergleichsprobe des Kaffeegetränkes enthielt. Die Geschmacksprüfer mussten feststellen, ob zwischen der Vergleichsprobe und den anderen Proben geschmacklich ein Unterschied bestand oder nicht. Die Prüfer mussten ferner die Geschmacksunterschiede beschreiben und charakterisieren.

### Methode C

Als Substrat für die Geschmacksprüfung wurde eine 1,35%ige Lösung eines im Handel erhältlichen, sprühgetrockneten Kaffeepulvers mit verhältnismässig «flachem» Geschmack und Aroma in Quellwasser verwendet. Die einzelnen Geschmacksstoffe wurden je einer Portion des Kaffeegetränkes mittels einer Mikrospritze in Mengen von 2 bis 150 Mikroliter zugegeben. Alle für die Zubereitung des Kaffeegetränkes, die Aromatisierung und die Prüfung verwendeten Gefässe und sonstigen Geräte wurden peinlichst gesäubert. Für die Geschmacksprüfung wurden mindestens 5 erfahrene Geschmacksprüfer eingesetzt. Im übrigen wurde gleich wie bei Methode B gearbeitet.

Die Resultate der organoleptischen Prüfungen sind in den nachfolgenden Tabellen I bis VI zusammengefasst. Die Nummern der Tabellen entsprechen den im 1. Teil beschriebenen Gruppen. In der ersten Kolonne der Tabellen sind die Nummern der einzelnen Verbindungen innerhalb der



Gruppen angeführt. Die zweite Kolonne der Tabellen verweist auf die angewendete Prüfmethode. In der dritten Kolonne der Tabellen sind die verwendeten Mengen der Prüf-

substanzen in g pro 100 Liter Getränk (Zuckersirup oder Kaffeegetränk) angegeben.

**Tabellen**  
betreffend die organoleptische Bewertung

**Tabelle I**

Nummer	Versuch	Menge	Organoleptische Bewertung
(1) a.	A	0,25	gerösteter Hopfen
(1) a.	B	0,06	Röstkaffee
(1) a.	C	0,68	erdig; übrösteter Kaffee
(1) b.	A	0,1	verbrannt
(1) b.	B	0,01	geröstete Geschmacksnote
(1) b.	C	0,08	Kaffeesatz; toastähnlich; nussartige Note
(1) c.	A	0,5	verbrannt; leicht gummiartige Note
(1) d.	A	0,05	Fleischbouillon
(1) e.	A	0,1	verbrannt
(1) f.	A	0,05	verbrannt; grün; fettig
(1) g.	A	0,5–1,0	verbrannt; phenolisch
(1) h.	A	0,1	verbrannt
(1) h.	B	0,03	bitter; Röstnote
(1) h.	C	0,05	bitter; astringierend
(1) i.	A	0,01	verbrannt; fleischartig
(1) i.	B	0,03	bitter; astringierend
(1) i.	C	0,01	schweflig; bouillonartig
(1) j.	A	1,0	gummiähnlich
(1) k.	B	0,08	Röstgeschmack
(2) a.	A	1,0	styrolähnlich
(2) b.	A	0,75	bitter; Röstgeschmack
(3) a.	A	0,05	verbrannt; blumige Note
(3) b.	B	0,05	schweflig; erdige Note
(3) b.	C	0,13	nussartig; Mercaptannote

**Tabelle II**

Nummer	Versuch	Menge	Organoleptische Bewertung
(1) a.	A	0,03	Kaffeegeschmack
(1) a.	B	0,04	Kaffeegeschmack
(1) a.	C	0,02	schweflicher- mercaptanartiger Geschmack
(1) b.	A	0,25	kaffeeähnlich; zwiebel- und knoblauchartige Note
(1) c.	A	0,25	kaffeeähnlich
(1) d.	A	1,0	knoblauchartig

Tabelle II (Fortsetzung)

Nummer	Versuch	Menge	Organoleptische Bewertung
(1) e.	A	0,25	kaffeeähnlich
(1) e.	C	0,03	schweflig, sauer, karamellenartig, nussartig
(1) f.	A	1,0	kaffeeartig, pilzartig
(1) g.	A	0,1	kaffeeartig
(1) g.	C	0,01	verbrannt, kornartig, nussartig
(1) h.	A	0,01	verbrannt, zwiebelartig, pilzartig
(2) a.	A	0,01–0,03	senfartig, zwiebelähnlich
(2) a.	B	0,004	fader Kaffeeengeschmack
(2) a.	C	0,005	geraniumartig
(2) b.	A	0,05	zwiebelartig
(2) c.	A	0,05	zwiebelartig
(2) c.	B	0,02	astringierend
(2) c.	C	0,02	nussartig; astringierend; bittere Note
(2) d.	B	0,015	fettig, erdig
(2) d.	C	0,013	blumig; Mercaptangeschmack
(2) e.	B	0,002	metallisch; Röstnote
(2) e.	C	0,000	holzig, bitter, nussartig
(2) f.	A	0,001	verbrannt, zwiebelartig, karamellenartig
(3) a.	A	0,2–0,5	Kohlgeschmack
(3) a.	C	0,067	schweflig, mercaptanartig
(4) a.	A	0,3	verbrannter Kaffee; metallische Note
(5) a.	B	0,03	metallische, schweflige Note
(5) b.	B	0,06	metallische, astringierende, erdige Note

Tabelle III

Nummer	Versuch	Menge	Organoleptische Bewertung
(1) a.	A	0,01	kaffeeartig
(1) a.	C	0,007	schweflig, mercaptanartig
(1) b.	A	0,01	knoblauchartig
(1) c.	A	0,1	kaffeeartig
(1) c.	B	0,01	aromatische Note
(1) c.	C	0,005	geraniumartig, mercaptanartig, nussartige Note
(1) d.	A	0,001	verbrannt; Kaffeesatz; Zwiebelgeschmack
(1) e.	A	0,10	verbrannt; Zwiebelgeschmack
(2) a.	A	1,0	gekochtes Gemüse
(2) b.	A	1,0	verbrannt, kaffeeartig
(2) c.	A	1,0	kaffeeartig

Tabelle IV

Nummer	Versuch	Menge	Organoleptische Bewertung
(1) a.	A	5,0	verstärkt den bitteren Geschmack
(1) a.	C	0,093	Popcorn, nussartig, karamellenartig, kornartig
(1) b.	A	0,25	verstärkt die verbrannte Note
(1) c.	A	0,25	verstärkt die phenolische Note
(1) d.	A	5,0	verstärkt die verbrannte Note
(1) d.	C	0,025	grün, sauer, kornartig, bitter
(1) e.	A	0,2	verstärkt die Röstnote
(1) f.	A	6,0	schwach verbrannte Note
(1) g.	B	0,30	Röstnote; astringierend; erdig
(1) h.	B	0,12	pilzartig, bitter, grün
(1) i.	B	0,25	astringierend, fettig, grün
(1) j.	B	0,40	astringierend; Röstgeschmack
(1) k.	B	0,40	astringierend, grün
(1) l.	B	0,30	bittere, grün, erdige Note
(1) m.	B	0,12	metallische Note
(1) n.	B	0,40	bittere, fettige Note

Tabelle V

Nummer	Versuch	Menge	Organoleptische Bewertung
(1) a.	B	0,03	metallische, verbrannte Note
(1) b.	B	0,01	metallische, erdige, verbrannte Note
(1) c.	B	0,60	astringierende, schweflige, grüne Note
(1) d.	B	0,03	metallische, schweflige, verbrannte Note

Tabelle VI

Nummer	Versuch	Menge	Organoleptische Bewertung
(1) a.	A	0,1	gerösteter Kaffee
(1) a.	B	0,1	Röstgeschmack; Kaffeersatz
(1) b.	A	2,0	gebratenes Fleisch
(1) c.	A	0,1	kohlartig
(1) c.	B	0,01–0,02	strohige, schwere Geschmacksnote
(1) d.	A	0,2–0,3	kohlartig, zwiebelartig
(1) e.	A	2,0	kaffeeartig
(1) e:	C	0,135	schweflig, toastartig, nussartig verbrannt, kornartig
(2) a.	A	1,0	kaffeeartig
(2) a.	C	0,135	verbrannt, schweflig, gummiartig

Tabelle VI (Fortsetzung)

Nummer	Versuch	Menge	Organoleptische Bewertung
(2) b.	C	0,5	weisse Rüben
(2) c.	A	3,0	verbrannt
(2) d.	A	1,0	kaffeeartig
(2) e.	A	5,0	schweiflig; leberartig
(3) a.	B	1,0	erdig, schweiflig, papierartig
(3) a.	C	1,08	sauer, schweiflig
(3) b.	B	0,12	bitter, erdnussartig
(3) b.	C	0,135	übrösteter Kaffee; Jodoform
(3) c.	B	0,20	haselnussartig, erdig
(3) c.	C	0,22	verbranntes Korn
(3) d.	B	1,9	erdig
(3) d.	C	2,96	verbranntes Korn; bitter gewürzartig
(3) e.	B	1,0	lederig, blumig

## 3. Teil

## Verwendungsbeispiele

Obschon mehrere der in den vorangehenden Tabellen aufgezählten Stoffe einen mehr oder weniger unnatürlichen Eigengeschmack oder zumindest einen Geschmack aufweisen, der nicht unbedingt für die Verwendung dieser Stoffe als Aromatisierungsmittel in Nahrungsmitteln und Getränken spricht, haben sich diese Stoffe dennoch als durchaus brauchbar erwiesen, wenn sie als Mischbestandteile zusammen mit anderen Geschmacksstoffen in geeigneten Mischverhältnissen verwendet werden. In den wenigsten Fällen wird man mit einer einzigen Verbindung der Gruppen I bis VI den gewünschten geschmacksverändernden Effekt erzielen können.

In den meisten Fällen wird man zur Erzielung einer bestimmten geschmacklichen Veränderung von Lebensmitteln oder Getränken Gemische aus mehreren der in den vorangehenden Tabellen gekennzeichneten Verbindungen verwenden.

Die nachfolgenden Beispiele sollen zeigen, wie man durch zweckmässige Auswahl von Verbindungen aus den Gruppen I bis VI bestimmte Geschmacksnoten von Nahrungs-, und Genussmitteln oder Getränken verändern, z. B. verstärken oder verbessern kann.

Die folgende Tabelle fasst Beispiele von Aromatisierungsmitteln zusammen, die von aromatischen Materialien hergestellt wurden, und sie umfasst eine oder mehrere Verbindungen, welche in dieser Erfindung beschrieben wurden.

Tabelle VII

Nummer	Verbindung Name	Gewichtsteile		
		Beisp. 1	Beisp. 2	Beisp. 3
	2-Methyl-3-äthyl-pyrazin	—	40	20
	2,3-Diäthyl-pyrazin	—	—	0,5
	2-Methyl-3-isopropyl-pyrazin	5	5	7,5
	2-Acetyl-pyrazin	—	30	10
	2-Methyl-3-methylthio-pyrazin	2	—	2
II (1) a.	Essigsäure-furfurylthiolester	2	2	3
	Furfuryl-methyl-sulfid	—	1	—
	2-Acetyl-thiophen	—	80	—
II (2) b.	Furfuryl-propyl-sulfid	—	3	1
	2,6-Dimethyl-thio- $\gamma$ -pyron	4	4	4
I (1) a.	2-Methoxybenzolthiol	—	12	6
	2-Hydroxyphenyl-methyl-sulfid	1	2	1,5
	3,4-Xylenol	4	4	2
	2-Hydroxyacetophenon	—	—	5

Tabelle VII (Fortsetzung)

Nummer	Verbindung Name	Gewichtsteile		
		Beisp. 1	Beisp. 2	Beisp. 3
	4-Äthyl-2-methoxy-phenol	—	5	2,5
	4-Äthyl-phenol	—	—	0,5
	Pyridin	20	30	20
	2-Vinyl-benzofuran	—	3	4
	4-Vinyl-1,2-dimethoxy-benzol	—	40	—
	Propionsäure-furfurylester	—	50	—
	Furfural	—	100	—

Diese geschmackgebenden Mittel wurden einem Aufguss eines im Handel erhältlichen Pulverkaffees zugesetzt. Dadurch wurden dem Kaffeegetränk Geschmacksnoten verliehen, die in der Richtung des Geschmacks und Aromas eines aus frisch gemahlenem geröstetem Kaffee zubereiteten Kaffeegetränks lagen.

Um den geschmacksverändernden bzw. -verstärkenden Effekt der erfindungsgemäss zu verwendenden Verbindungen zu zeigen, wurde ein Aromatisierungsmittel folgender Zusammensetzung verwendet.

Verbindung	Gewichtsteile
3-Methyl-cyclopentandion-(1,2)	50
Furfurylalkohol	50
Furfural	10
Diacetyl	5
Acetylmethylcarbinol	30
Benzylalkohol	100
Propylenglykol	755
	1000

- 20 Diesem Aromatisierungsmittel wurden Verbindungen der Gruppe VI (schwefelhaltige Pyrazinverbindungen) in unterschiedlichen Mengen zugesetzt. Die so erhaltenen modifizierten Aromatisierungsmittel wurden verwendet, um den Geschmack der folgenden Lebensmittel und Getränke zu
- 25 verändern bzw. zu verbessern und zu verstärken:
- a) Mit Zucker gesüsste Milch. Zusatz im Verhältnis von 10 g Aromatisierungsmittel pro 100 kg Getränk.
- b) Speiseeismasse. Zusatz im Verhältnis von 10–15 g Aromatisierungsmittel pro 100 kg Masse.
- 30 c) «Cake-mix» (gebrauchsfertiges Kuchenpulver). Zusatz im Verhältnis von 20 g Aromatisierungsmittel pro 100 kg fertigen Kuchens.
- d) Milchpudding. Zusatz im Verhältnis von 10–15 g Aromatisierungsmittel pro 100 kg Puddingmasse.
- 35 e) Milchsokolade. Zusatz im Verhältnis von 25 g Aromatisierungsmittel pro 100 kg Schokoladenmasse.
- Die Zusammensetzung der modifizierten Aromatisierungsmittel ist der nachstehenden Tabelle VIII zu entnehmen.

Tabelle VIII

Nummer	Verbindung Name	Gewichtsteile					
		Beisp. 4	Beisp. 5	Beisp. 6	Beisp. 7	Beisp. 8	Beisp. 9
VI (1) g.	2-Pyrazinyläthyl-mercaptan	100	—	—	—	50	50
VI (1) h.	(2-Pyrazinyläthyl)-methyl-sulfid	—	30	—	—	—	5
VI (1) i.	(2-Pyrazinyläthyl)-äthyl-sulfid	—	—	125	—	—	20
VI (1) j.	(2-Pyrazinyläthyl)-furfuryl-sulfid	—	—	—	100	50	35
	3-Methyl-cyclopentandion-(1,2)	50	50	50	50	50	50
	Furfurylalkohol	50	50	50	50	50	50
	Furfural	10	10	10	10	10	10
	Diacetyl	5	5	5	5	5	5
	Acetylmethylcarbinol	30	30	30	30	30	30
	Benzylalkohol	100	100	100	100	100	100
	Propylenglykol	655	725	630	655	655	655
		1000	1000	1000	1000	1000	1000

Alle modifizierten Aromatisierungsmittel der Beispiele 4 bis 9 verliehen den Nahrungs- und Genussmitteln (a) bis (e) eine Geschmacksnote, die von den Geschmacksprüfern als ausgesprochen röstkaffeeartig charakterisiert wurde.

Es wurden weitere Aromatisierungsmittel hergestellt, indem Verbindungen der Gruppe VI mit andern aromatischen Substanzen zugesetzt wurden, wie dies aus der nachstehenden Tabelle IX hervorgeht.

Tabelle IX

Nummer	Verbindung Name	Gewichtsteile			
		Beispiele			
		10	11	12	13
VI (1) g.	2-Pyrazinyläthyl-mercaptan	20	20	20	20
VI (1) j.	(2-Pyrazinyläthyl)-furfurysulfid	20	20	20	20
	2-Methyl-3-äthyl-pyrazin	—	—	10	10
	2-Methyl-3-propyl-pyrazin	—	—	20	5
	2,3-Diäthyl-pyrazin (10 % Lös.)	—	10	—	5
	3-Methyl-cyclopentandion-(1,2)	50	50	50	50
	Furfurylalkohol	50	50	50	50
	Furfural	10	10	10	10
	Diacetyl	5	5	5	5
	Acetylmethylcarbinol	30	30	30	30
	Benzylalkohol	100	100	100	100
	Propylenglykol	715	705	685	695
		1000	1000	1000	1000

Die Aromatisierungsmittel gemäss den Beispielen 10 bis 13 wurden wiederum den Nahrungs- und Genussmitteln (a) bis (e) in der oben angegebenen Dosierung einverleibt. Die auf diese Weise behandelten Nahrungs- und Genussmittel wiesen ein ausgesprochen kaffeeartiges Aroma mit schachem kaffeesatzartigem Beigeschmack auf.

Die geschmacksverändernden Mittel gemäss der Erfindung werden zweckmässigerweise in verdünnter Form, z. B. als verdünnte Lösungen in Alkohol, Triacetin oder in anderen geniessbaren Lösungsmitteln, verwendet, um die genaue Dosierung und die gleichmässige Verteilung in den Lebensmitteln zu erleichtern.

Da die Geschmacksstoffe der Gruppen I bis VI sehr unterschiedliche Geschmacksintensitäten aufweisen, ist auch deren Dosierung in Nahrungs- und Getränken beträchtlichen Schwankungen unterworfen. Die zur Erzielung eines bestimmten Geschmackseffektes geeignete Dosierung muss man von Fall zu Fall durch Experimentieren ermitteln.

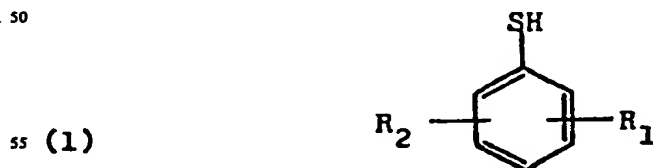
Die erfindungsgemässen geschmacksverändernden Mittel eignen sich insbesondere zur geschmacksverändernden Behandlung von sog. löslichem Pulverkaffee. Bei der Herstellung solcher Kaffeepulver aus gemahlenem geröstetem Kaffee gehen viele Geschmacks- und Aromastoffe verloren. Die auf dem Markt angebotenen löslichen Kaffeeprodukte liefern Getränke, die, verglichen mit einem aus frisch gemahlenem geröstetem kaffeegebrauten Kaffeegetränk, geschmacks- und aromaarm sind. Durch Verwendung der geschmacksverändernden Mittel gemäss der Erfindung ist es nun möglich, die geschmackliche Qualität der löslichen Kaffeepulver wesentlich zu verbessern und ein Aroma zu erzeugen, das dem natürlichen Kaffee Aroma viel näher kommt. Die geschmacksverändernden Mittel können dem löslichen Pulverkaffee beispielsweise durch Aufsprühen einverleibt werden.

Die geschmacksverändernden Mittel gemäss der Erfindung sind nicht nur zur Verbesserung des Geschmacks und Aromas von löslichem Pulverkaffee verwendbar, sondern eignen sich auch zur Herstellung von künstlichen Kaffee-Essenzen und zur Erzeugung von anderen Aromen.

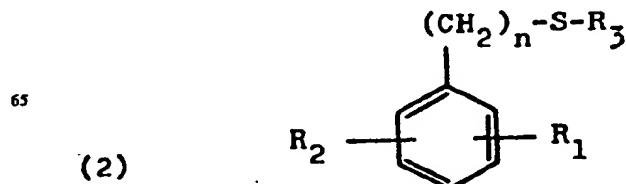
#### PATENTANSPRUCH

Verwendung von schwefelhaltigen Verbindungen der nachstehend definierten Gruppen I bis VI als geschmacksverändernde Zusätze zu Nahrungsmitteln und Getränken mit dem Zweck, einen gebrannten oder Röstgeschmack zu erzeugen bzw. zu verstärken:

#### I. Aromatische Schwefelverbindungen

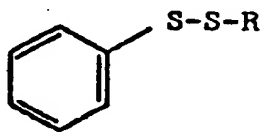


worin R<sub>1</sub> Wasserstoff oder eine Hydroxy-, Alkoxy- oder Alkylgruppe und R<sub>2</sub> Wasserstoff oder einen Alkylrest bezeichnen;



worin  $R_1$  Wasserstoff oder eine Hydroxy-, Alkyl- oder Alkoxygruppe,  $R_2$  Wasserstoff oder einen Alkylrest,  $R_3$  einen Alkyl- oder Benzylrest und  $n$  die Zahl 0, 1 oder 2 bezeichnen, und

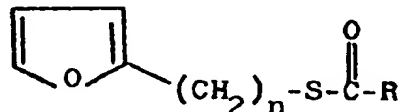
(3)



worin  $R$  einen Alkyl- oder Phenylrest bezeichnet;

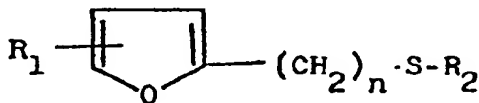
## II. Schwefelhaltige Furanverbindungen

(1)



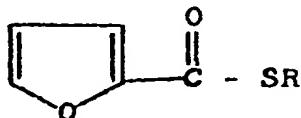
worin  $R$  Wasserstoff oder einen Alkyl- oder Alkenylrest und  $n$  die Zahl 1 oder 2 bezeichnen;

(2)



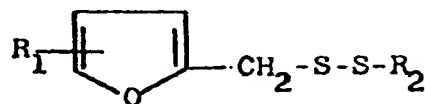
worin  $R_1$  Wasserstoff oder einen Alkylrest,  $R_2$  Wasserstoff oder einen Alkyl-, Furfuryl- oder alkyl-substituierten Phenylrest und  $n$  die Zahl 0, 1 oder 2 bezeichnen, mit der Einschränkung, dass  $R_2$  weder Methyl noch Furfuryl sein kann, wenn  $R_1$  Wasserstoff und  $n = 1$  ist;

(3)



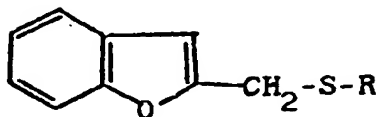
worin  $R$  einen Alkyl- oder Furfurylrest bezeichnet;

(4)



worin  $R_1$  Wasserstoff oder einen Alkylrest und  $R_2$  einen Alkyl- oder Furfurylrest bezeichnen, und

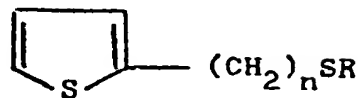
(5)



worin  $R$  eine Alkyl- oder Acylgruppe bezeichnet;

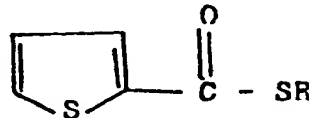
## III. Thiophen-Schwefelverbindungen

(1)



worin  $R$  Wasserstoff oder einen Alkyl-, Acetyl- oder Thienylrest und  $n$  die Zahl 1 oder 2 bezeichnen, und

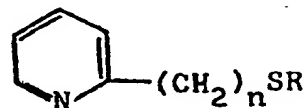
(2)



worin  $R$  einen Alkyl- oder Furfurylrest bezeichnet;

## IV. Schwefelhaltige Pyridinverbindungen

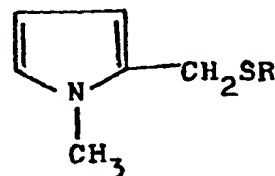
(1)



worin  $R$  Wasserstoff oder einen Alkyl-, Acyl- oder Pyridylrest und  $n$  die Zahl 0, 1 oder 2 bezeichnen;

## V. Schwefelhaltige Pyrrolverbindungen

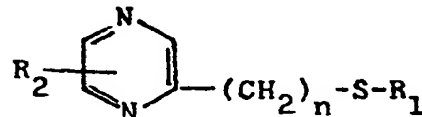
(1)



worin  $R$  einen Alkyl-, Furfuryl- oder Acylrest bezeichnet;

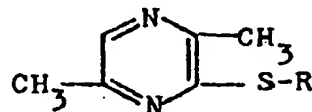
## VI. Schwefelhaltige Pyrazinverbindungen

(1)



worin  $n$  die Zahl 0, 1 oder 2,  $R_1$  Wasserstoff oder einen Alkyl-, Acyl- oder Furfurylrest und  $R_2$  Wasserstoff oder Methyl bezeichnen, mit der Einschränkung, dass  $R_1$  und  $R_2$  nicht Methylreste sein können, wenn  $n = 0$  ist, und

(2)



worin  $R$  Wasserstoff oder einen Alkyl-, Furfuryl- oder Acylrest bezeichnet.

Firmenich & Cie.

### Anmerkung des Eidg. Amtes für geistiges Eigentum:

Sollten Teile der Beschreibung mit der im Patentanspruch gegebenen Definition der Erfindung nicht in Einklang stehen, so sei daran erinnert, dass gemäss Art. 51 des Patentgesetzes der Patentanspruch für den sachlichen Geltungsbereich des Patentes massgebend ist.